

?s pn=jp 2002140979
S2 1 PN=JP 2002140979
?t s2/5/all

2/5/1
DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07272516 **Image available**
FIELD ELECTRON EMITTING DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUB. NO.: 2002-140979 [*JP 2002140979* A]
PUBLISHED: May 17, 2002 (20020517)
INVENTOR(s): KONUMA KAZUO
TOMIHARI YOSHINORI
OKADA HIROKO
APPLICANT(s): NEC CORP
APPL. NO.: 2001-098468 [JP 200198468]
FILED: March 30, 2001 (20010330)
PRIORITY: 2000-254980 [JP 2000254980], JP (Japan), August 25, 2000
(20000825)
INTL CLASS: H01J-009/02; H01J-001/304

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a high performance field electron emitting device capable of preventing damage of CNT occurring during manufacturing process and sufficiently holding an electron emission characteristic indicating a large current density at a low CNT original threshold.

SOLUTION: In this manufacturing method of the high performance field electron emitting device, in manufacturing the field electron emitting device using the CNT as an electron source, a manufacturing process of at least a part of the device includes a protective film forming process of forming an aluminum film 4 as a protective film on a surface of a CNT film 2. This partial remaining conductive protective films (aluminum films 4 and 40) protect a CNT surface structure for giving a large effect to the electron emission characteristic, thereby sufficiently securing and exhibiting the CNT original electron emission characteristic.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-140979

(P2002-140979A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラトド(参考)
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B
1/304		1/30	F

審査請求 有 請求項の数29 O L (全 14 頁)

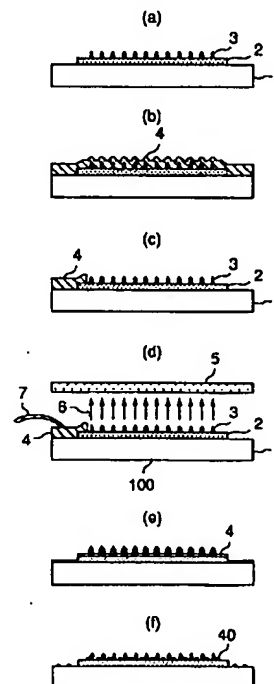
(21) 出願番号	特願2001-98468(P2001-98468)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(72) 発明者	小沼 和夫 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-254980(P2000-254980)	(72) 発明者	富張 美徳 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(32) 優先日	平成12年8月25日(2000.8.25)	(72) 発明者	岡田 裕子 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100071272 弁理士 後藤 洋介 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電界電子放出装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程中に発生するCNTの損傷を防止してCNT本来の低閾値で大電流密度を示す電子放出特性を十分保持できる高性能な電界電子放出装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 この電界電子放出装置の製造方法では、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置を製造する際、少なくとも装置の一部の製造工程中にCNT膜2の表面に保護膜としてのアルミニウム膜4を形成する保護膜形成工程を実行しており、この一部残存した導電性保護膜(アルミニウム膜4、40)で電子放出特性に大きな影響を与えるCNT表面構造を保護することでCNT本来の電子放出特性を十分に確保して発揮させることができる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、少なくとも装置の一部の製造工程中に前記カーボンナノチューブの表面に保護膜を形成する保護膜形成工程を有することを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜形成工程では、加熱工程、熱処理工程、プラズマ処理工程、プラズマエッチング工程、気相、プラズマ、液相、又は固体相の何れか一つにより膜を形成する工程、溶液によるエッチング又は表面処理を行う工程、レジスト塗布、レジスト現像、レジスト剥離の工程のうちの少なくとも一つを実行することを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜形成工程では、前記保護膜を導電性とすることを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3の何れか一つに記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜形成工程では、前記保護膜が前記カーボンナノチューブの表面に備えられた状態でプラズマ中に晒す工程を含むことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜形成工程では、更に前記保護膜の一部を化学エッチングで除去する工程を含むことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5の何れか一つに記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜としてアルミニウムを用いたことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記アルミニウムは、膜厚が600nm以上であることを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項8】 請求項6又は7記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記カーボンナノチューブをチタン金属配線上に堆積して成ることを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8の何れか一つに記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜が表面に形成された前記カーボンナノチューブに対してアッシングを行った後にゲート金属を堆積する工程を含むことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項10】 請求項1～8の何れか一つに記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜に対してゲート金属を堆積及びパターニングした後にアッシングプラズマに晒す工程を含むことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項11】 請求項10記載の電界電子放出装置の

製造方法において、前記ゲート金属によりエミッタホール内側壁の一部又は全部を覆った状態で前記保護膜を前記アッシングプラズマに晒すことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の電界電子放出装置の製造方法において、前記保護膜を前記アッシングプラズマに晒した後に前記エミッタホール内側壁を覆った前記ゲート金属を除去する工程を含むことを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項13】 カーボンナノチューブを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、前記カーボンナノチューブの表面にチタン膜を成膜してから熱処理することで該カーボンナノチューブを窒化チタンに改質する工程を有することを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項14】 カーボンナノチューブを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、前記カーボンナノチューブの表面にアルミニウム膜を成膜してから熱処理することでアルミニウムの微粒子を形成する工程を有することを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項15】 カーボンナノチューブを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、前記カーボンナノチューブの近傍に残存する前記保護膜を直角又は鋭角に尖らせた構造を形成する工程を有することを特徴とする電界電子放出装置の製造方法。

【請求項16】 請求項1～15の何れか一つに記載の電界電子放出装置の製造方法により作製された電界電子放出装置であって、前記保護膜の一部が残存することを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項17】 請求項16記載の電界電子放出装置において、前記保護膜は導電性であり、且つカソード配線の機能を兼ね備えた構造であることを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項18】 請求項17記載の電界電子放出装置において、前記保護膜は、カーボンナノチューブの存在しない基板上にも接触して形成されたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項19】 請求項18記載の電界電子放出装置において、前記保護膜で覆われた前記カーボンナノチューブ上には絶縁膜が積層され、且つ該絶縁膜上にはゲート導電膜が積層されていることを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項20】 請求項19記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜、前記ゲート導電膜、及び前記保護膜の一部が剥離されて前記カーボンナノチューブが露出する部分を有することを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項21】 請求項17～20の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、カソード配線又はカーボンナノチューブとゲート導電膜との間に設けられる絶縁膜を有機物質としたことを特徴とする電界電子放出装

置。

【請求項22】 請求項17～20の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、カソード配線又はカーボンナノチューブとゲート導電膜との間に設けられる絶縁膜を感光性材料としたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項23】 請求項17～20の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、カソード配線又はカーボンナノチューブとゲート導電膜との間に設けられる絶縁膜を有機感光性材料としたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項24】 請求項17～20の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、カソード配線又はカーボンナノチューブとゲート導電膜との間に設けられる絶縁膜を加熱履歴に応じて変色する材料としたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項25】 請求項21～24の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜は、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、有機珪素系樹脂、及びSOG (Spin on Glass) のうちの何れか一つを材料として用いたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項26】 請求項21～25の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜は、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂又はベンゾシクロブテン樹脂から成ることを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項27】 請求項21～26の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜は、300℃以下の加熱温度条件下により硬化形成されたことを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項28】 請求項21～27の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜は、大気中300℃以上の加熱温度条件下で変色することを特徴とする電界電子放出装置。

【請求項29】 請求項21～28の何れか一つに記載の電界電子放出装置において、前記絶縁膜は、窒素雰囲気中450℃以上の加熱温度条件下で変色することを特徴とする電界電子放出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてカーボンナノチューブ（以下、CNTとする）を電子源に用いた電界電子放出装置であって、詳しくは少なくとも一つ以上の電子銃を用いて蛍光体に当てて1画素を形成し、画像の画素分だけ画素数を集積するタイプの平面型ディスプレイ装置であるフィールドエミッションディスプレイ（以下、FEDとする）等の電界電子放出装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種のCNTを電子源に用いた電界電子放出装置としては、幾つかのタイプのものが知られている。例えば、特開平10-199398号公報に開示された電子発生装置の場合、電子源にCNTを積層した構造であり、具体的には基板上にカソードであるグラファイトが設けられ、グラファイト上には電子源となるCNT層がライン状に形成され、その両側には絶縁層が設けられている。更に、絶縁層上にはカソードラインと垂直にグリッド電極が形成され、グリッド電極及びカソード間に電圧を印加することにより、電子放出部のCNTから電子が放出される構造となっている。

【0003】又、特開平11-297245号公報に開示された平面ディスプレイの場合、電子源がCNTで構成されており、具体的には表示面として第1のリブが所定の間隔で配置され、この第1のリブ間に蛍光体が形成された表示部と、第1のリブと垂直に所定の間隔に形成された第2のリブと、この第2のリブ間に電子放出部を形成したカソード基板とがあり、カソード基板及び表示面に電圧を印加する構造になっている。ここでは電子放出部の電子源としてスクリーン印刷等により所定のパターンに形成されたCNTが使用されている。

【0004】その他、このようなCNTに関連する公知技術としては、特開平11-329312号公報に開示された蛍光表示装置およびその製造方法、特開2000-36243号公報に開示された電子放出源の製造方法、特開2000-90809号公報に開示された電界電子放出陰極、電子放出素子および電界電子放出陰極の製造方法等が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したCNTを電子源として用いた電子放出装置の場合、その製造工程中にあって形成したCNTが化学的及び物理的な作用により損傷を受け、CNT本来の低閾値で大電流密度を示す電子放出特性が得られなくなってしまうという問題がある。

【0006】このようにCNTが損傷する周知な原因としては、CNTが加熱工程等により例えば酸化剤である酸素により燃焼したり、酸性や塩基性の薬品と反応して消失してしまうことが挙げられる。又、燃焼しない場合でも、ドライエッチ工程でイオンの衝撃によりCNTの微細構造が消滅したり、プラズマ処理でプラズマに触れて微細構造が消滅することがある。

【0007】従って、CNTを電子源として用いた電界電子放出装置の製造工程では、CNT形成後の絶縁層形成や絶縁層形成後に行うゲート電極形成等のエッチング工程でCNTが燃焼したり、微細構造が消滅する影響を受けたり、加熱工程でCNTが燃焼して消滅したりすることが考えられる。特に単層CNTでは、酸素含有の雰囲気中の400℃以上でCNTが酸素と反応し、CNTが劣化して電子放出の効率が低下してしまう。

【0008】本発明は、このような問題点を解決すべくなされたもので、その技術的課題は、製造工程中に発生するCNTの損傷を防止してCNT本来の低閾値で大電流密度を示す電子放出特性を十分保持できる高性能な電界電子放出装置及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、少なくとも装置の一部の製造工程中にCNTの表面に保護膜を形成する保護膜形成工程を有する電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0010】又、本発明によれば、上記電界電子放出装置の製造方法において、保護膜形成工程では、加熱工程、熱処理工程、プラズマ処理工程、プラズマエッチング工程、気相、プラズマ、液相、又は固体相の何れか一つにより膜を形成する工程、溶液によるエッチング又は表面処理を行う工程、レジスト塗布、レジスト現像、レジスト剥離の工程のうちの少なくとも一つを実行する電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0011】更に、本発明によれば、上記何れかの電界電子放出装置の製造方法において、保護膜形成工程では、保護膜を導電性とする電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0012】加えて、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置の製造方法において、保護膜形成工程では、保護膜がCNTの表面に備えられた状態でプラズマ中に晒す工程を含む電界電子放出装置の製造方法が得られる。この電界電子放出装置の製造方法において、保護膜形成工程では、更に保護膜の一部を化学エッチングで除去する工程を含むことは好ましい。

【0013】又、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置の製造方法において、保護膜としてアルミニウムを用いた電界電子放出装置の製造方法が得られる。この電界電子放出装置の製造方法において、アルミニウムは、膜厚が600nm以上であることは好ましい。これらの電界電子放出装置の製造方法において、CNTをチタン金属配線上に堆積して成ることは好ましい。

【0014】更に、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置の製造方法において、保護膜が表面に形成されたCNTに対してアッシングを行った後にゲート金属を堆積する工程を含む電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0015】加えて、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置の製造方法において、保護膜に対してゲート金属を堆積及びパターニングした後にアッシングプラズマに晒す工程を含む電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0016】又、本発明によれば、上記電界電子放出装

置の製造方法において、ゲート金属によりエミッタホール内側壁の一部又は全部を覆った状態で保護膜をアッシングプラズマに晒す電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0017】更に、本発明によれば、上記電界電子放出装置の製造方法において、保護膜をアッシングプラズマに晒した後にエミッタホール内側壁を覆ったゲート金属を除去する工程を含む電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0018】一方、本発明によれば、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、CNTの表面にチタン膜を成膜してから熱処理することで該CNTを窒化チタンに改質する工程を有する電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0019】他方、本発明によれば、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、CNTの表面にアルミニウム膜を成膜してから熱処理することでアルミニウムの微粒子を形成する工程を有する電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0020】更に、本発明によれば、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法において、CNTの近傍に残存する保護膜を直角又は鋭角に尖らせた構造を形成する工程を有する電界電子放出装置の製造方法が得られる。

【0021】又、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置の製造方法により作製された電界電子放出装置であって、保護膜の一部が残存する電界電子放出装置が得られる。

【0022】この電界電子放出装置において、保護膜は導電性であり、且つカソード配線の機能を兼ね備えた構造であること、保護膜は、CNTの存在しない基板上にも接触して形成されたこと、保護膜で覆われたCNT上には絶縁膜が積層され、且つ該絶縁膜上にはゲート導電膜が積層されていること、絶縁膜、ゲート導電膜、及び保護膜の一部が剥離されてCNTが露出する部分を有することは、それぞれ好ましい。

【0023】一方、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置において、カソード配線又はカーボンナノチューブとゲート導電膜との間に設けられる絶縁膜を有機物質、感光性材料、有機感光性材料、並びに加熱履歴に応じて変色する材料の何れか一つとした電界電子放出装置が得られる。これらの電界電子放出装置において、絶縁膜は、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、有機珪素系樹脂、及びSOG (Spin on Glass) のうちの何れか一つを材料として用いることは好ましい。

【0024】又、本発明によれば、上記何れか一つの電界電子放出装置において、絶縁膜は、フルオレン骨格を

有するエポキシアクリレート樹脂又はベンゾシクロブテン樹脂から成ること、絶縁膜は、300℃以下の加熱温度条件下により硬化形成されたこと、絶縁膜は、大気中300℃以上の加熱温度条件下で変色すること、絶縁膜は、窒素雰囲気中450℃以上の加熱温度条件下で変色することは、それぞれ好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明の電界電子放出装置及びその製造方法について、図面を参照して詳細に説明する。

【0026】最初に、本発明の電界電子放出装置の製造方法の技術的概要を簡単に説明する。この電界電子放出装置の製造方法では、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造する際、少なくとも装置の一部の製造工程中にCNTの表面に保護膜を形成する保護膜形成工程を実行するものである。

【0027】この保護膜形成工程では、保護膜を導電性とすると共に、加熱工程、熱処理工程、プラズマ処理工程、プラズマエッチング工程、気相、プラズマ、液相、又は固体相の何れか一つにより膜を形成する工程、溶液によるエッチング又は表面処理を行う工程、レジスト塗布、レジスト現像、レジスト剥離の工程のうちの少なくとも一つを実行する。又、保護膜形成工程では、保護膜がCNTの表面に備えられた状態でプラズマ中に晒す工程を実行し、更に保護膜の一部を化学エッチングで除去する工程を実行する。

【0028】その他、CNTを電子源に用いた電界電子放出装置の製造方法として、CNTの表面にチタン膜を成膜してから熱処理することでCNTを窒化チタンに改質する工程を実行したり、CNTの表面にアルミニウム膜を成膜したり、更に熱処理することでアルミニウムの微粒子を形成する工程を実行したり、或いはCNTの近傍に残存する保護膜を直角又は鋭角に尖らせた構造を形成する工程を実行して電界電子放出装置を作製しても良い。

【0029】このような電界電子放出装置の製造方法により作製された電界電子放出装置では、保護膜の一部が残存する。この保護膜が導電性であり、且つカソード配線の機能を兼ね備えた構造であること、保護膜がCNTの存在しない基板表面にも接触して形成されたこと、保護膜で覆われたCNT上には絶縁膜が積層され、且つ絶縁膜上にはゲート導電膜が積層されていること、絶縁膜、ゲート導電膜、及び保護膜の一部が剥離されてCNTが露出する部分を有すること、絶縁膜は有機物質であることの諸要件を満たせば、それぞれ好ましい。

【0030】上述した諸要件によれば、保護膜で電子放出特性に大きな影響を与えるCNT表面構造を保護することでCNT本来の電子放出特性を発揮させる作用がある。又、保護膜が導電性を持つ場合、カソード配線の機能を兼ね備えている構造にすれば、カソード配線形成工

程が不要になる。更に、電界電子放出装置において、カソード配線の機能を兼ね備えた保護膜がCNTの表面から連続してCNTの存在しない基板表面にも接触して形成されていれば、基板、CNT、及び保護膜の密着性が良く、別途に配線を設けたときに比べて剥がれ等の不良の発生を防止できる作用がある。加えて、電界電子放出装置において、保護膜で覆われたCNT上に絶縁膜とゲート導電膜とを積層する構造か、或いは保護膜で覆われたCNT上に絶縁膜とゲート導電膜とを積層し、保護膜の一部を剥離してCNTが一部露出する構造とすれば、CNTと絶縁層とが直接接触することを防止し、互いに悪影響を及ぼすことを防止できる作用がある。この悪影響とは、例えばCNTが絶縁層と接触することでCNTの電子放出特性が劣化することや、或いは絶縁層がCNTと接触することで絶縁層の膜厚均一性の不良や絶縁特性の不良を起こすことが挙げられる。こうした悪影響を防ぐことで、CNT及びゲート導電膜間の印加電圧を制御し、電子放出の制御が可能になる。

【0031】この絶縁膜を無機材料としてSOG (Spin on Glass) とした場合、ガス放出及び耐熱性に優れる。更に、絶縁膜を有機物質で形成すれば、無機物質の絶縁層を形成する際に必要な高温の焼成工程が必要無く、比較的低温で焼成が可能となるため、絶縁層形成工程におけるCNTの燃焼による損傷や焼失を防ぐ作用がある。

【0032】更に、絶縁膜の材料として感光性樹脂を用いれば絶縁膜の開口が容易になる。絶縁膜の材料が感光性樹脂でなければ、別途レジスト等による感光性マスクを絶縁膜上に形成して開口する必要があるため、製造工程の工数が増加してしまう。ここで、厚膜である絶縁膜を除去する場合、ドライエッチングが相応しいが、エッチング終了の真近ではドライエッチングガスが保護膜に曝され、保護膜の小さな孔があってもガスがCNTに損傷を起こすために電子放出が劣化し、更に長時間のドライエッチングを行った場合にはCNTが喪失してしまう。又、ウェットプロセスにより絶縁膜を除去する場合においても、絶縁膜を除去するための現像液及びパターン形成用レジストの現像液に保護膜が曝され、保護膜の小さな孔があるとCNTが薬液に曝されることによりCNTが損傷を受ける。

【0033】これに対し、絶縁膜の材料として感光性樹脂を用いた場合、現像液は感光性樹脂を溶解するが、感光性を面内で均一にしておくことで不要な部分の樹脂を均一に溶解し易く、その樹脂下に配置されているCNTには現像液が短時間しか触れないためにCNTの劣化が少ない。但し、ここでの現像液とは、感光性樹脂に光が照射された部分又は光が照射されなかった部分を選択的に除去する液を示すもので、剥離液もその一種類と考えることもできる。CNT上部に保護膜を形成している場合、現像液によって保護膜が損傷する場合がある。例え

ばアルミニウムによる保護膜はアルカリ溶液にも酸性溶液にも溶解する性質があるので、この場合には絶縁膜の膜厚及び現像速度と、アルミニウムによる保護膜の膜厚及びこれが現像液によって侵されるエッチング速度との関係を調整して保護膜が残存するようにする。現像特性が面内で均一ならば、現像後に保護膜が現像液に晒されるため、保護膜を残存させられる条件が容易に得られる。

【0034】一方、絶縁膜の材料として有機物質の一例であるポリイミド樹脂は耐熱性に優れ、ガス放出が少ない。又、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、エポキシアクリレート樹脂も、ガス放出が少ないので、真空中で用いることができる。更に、これらの樹脂材料による絶縁膜は、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂又はベンゾシクロブテン（BCB）樹脂であることが好ましい。これらの骨格を有する樹脂はイオン照射により分解され難いので、FEDの真空容器内で電子照射及びイオン降下環境でもガス放出が少ない。

【0035】又、ポリイミド樹脂は硬化時に縮合水に伴い、分子内に導入されている感光基が脱離するため、感光時に膜収縮が大きい。このような材料を用いた電子銃を並べた大型のFEDでは、膜収縮によりパネルが曲がってしまったり、膜亀裂が生じる等の問題がある他、絶縁膜の開口部の形状が膜収縮により歪んで設計通りに開口部を形成できない。更に、膜収縮の程度を見込んで形成しても、最終形状にばらつきが生じ、これがFEDの電子放出にばらつきが生じることになるため、ディスプレイに要求される均一性が得られない。加えて、硬化温度が400℃と高いため、CNTが劣化して電子の放出効率が悪くなる。

【0036】エポキシ樹脂の場合、低コストの樹脂材料として良く用いられるが、誘電率が高いことによりゲートカソード間の容量が増大し、電子銃の高周波数特性が期待できない上、熱膨張係数が大きいことにより大型のガラス基板を用いたFEDではプロセス途中で歪が生じ、歩留まりが劣化する。更に、解像度が悪く、硬化膜の平坦性が劣るため、個々のエミッタ形状がばらつき、電子銃の電子放出特性の均一性が悪くなる。

【0037】有機珪素系樹脂の場合、現像液に有機溶媒を用いるため、露光部の硬化した膜が膨潤することにより解像度が悪く、高精細で良好な形状のエミッタ開口ができない。膨潤により真空中に導入した後、有機溶剤の長期に及ぶガス放出が見られ、真空度の向上に時間がかかる。FEDのような真空パネルを長時間高真空中に維持するためには高温条件を維持して長時間の排気が必要になり、硬化温度が400℃と高いため、CNTが劣化してしまう。

【0038】エポキシアクリレート樹脂の場合、一般に溶解性に劣り、難燃性現像液による厚膜化や高解像度な形状を形成する用途には適しておらず、耐熱性及び基板

との密着性が悪いと、電子銃を並べて集積する大型のFEDではエミッタの形状が制御できずにばらつきが生じ、ディスプレイの均一性が著しく劣化する。場合によっては十分に絶縁膜を開口できず、開口低部に絶縁膜が残留して開口できないような事態も生じ得る。

【0039】フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂の場合、フルオレン構造に起因する極めて優れた耐熱性を有する他、光重合時の収縮率が小さいことにより得られる高い密着性、優れた透明性、高屈折率を持ち、しかも厚膜であっても透過度が高くて露光時に光の直進性が良く、これにより2μm～100μm程度の厚膜でも高解像度が得られる。このような材料をFEDに適用した場合、上述したポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フルオレン骨格を有していないエポキシアクリレート樹脂、並びにSOGと比べ、耐熱性及び厚膜のエミッタホール形成に優れ、下地及びゲート電極との密着性も良い。特に高解像度なエミッタホール形成が可能であり、アスペクト比は1以上まで可能である。因みに、ここでのアスペクト比とは、エミッタホール直径を基準とした孔深さのことであり、例えばエミッタホール直径20μmに対して孔深さ20μmの場合にアスペクト比を1とでき、孔深さ30μmの場合にはアスペクト比を1.5とできる。

【0040】これらの絶縁膜材料をCNT電子源に適用した場合、硬化温度が300℃以下であればCNTの劣化が生じず、しかも脱ガスの観点では十分に高い熱処理を一度行っていることで吸着ガス、特に真空容器内壁に吸着されるガスの主成分である水分を十分に脱離できる。この硬化が完了した後、短時間で真空引きすれば容易に高真空が得られる。FEDをガラス基板に形成した場合、徐熱及び徐冷を実施しないとガラスが割れてしまう。特にガラスの軟化点に近い温度、即ち、高温に加熱する場合にはガラスが割れないように温度変化を緩やかにしなければならぬ。硬化温度が300℃と低温であるため、比較的溫度変化を急にしてもガラスが割れ難いことに加え、到達最高温度が低いことによりトータルの加熱冷却時間が短くすることができる。真空引きの際のベーキングについても、到達温度を300℃以下に低く抑えることでトータルの真空引き時間を短縮することができる。

【0041】ベンゾシクロブテン（BCB）樹脂の場合、硬化温度が200℃～300℃の範囲でCNTの劣化を来すことなく硬化でき、耐熱性、低熱膨張率、低吸水性を有する低誘電率であるため、CNTを用いたFEDに適している。即ち、ベンゾシクロブテン（BCB）樹脂では、300℃で封入工程後に脱ガスすることが可能であり、このときの膜歪は小さく、これにより大型のガラス基板を用いてもガラス歪が小さい。熱工程の際の保持材の熱膨張も歪に影響を与えるため、300℃以下での熱処理が好ましい。又、ベンゾシクロブテン（BC

B) 樹脂は低給水性であるために、真空下での残留ガスが少なく、排気時間の短縮や残留ガスによる異常放電を抑制することができる。残留ガスはイオン化してCNTに降下してCNTにダメージを与える原因になるため、こうした観点からも残留ガスを低減できることは望ましい。従って、ベンゾシクロブテン(BCB)樹脂は、FEDに好適である。

【0042】一方、電界電子放出装置の製造方法において、金属保護膜がCNTの表面に備えられた状態でプラズマ中に晒しても保護膜があることにより、CNTの微細構造が消滅することを防ぐ作用がある。又、ここで更に保護膜の一部を化学エッチングで除去して損傷無いCNTを露出させて電子源とすれば、CNT本来の電子放出特性を発揮させる作用がある。

【0043】以下は、幾つかの実施例を参照して電界電子放出装置の製造方法及びそれにより得られた電界電子放出装置について具体的に説明する。

【0044】【実施例1】図1(a)～(d)は、本発明の実施例1に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、カソードプレートと蛍光スクリーンとで構成される二極管構造エミッタ(電界電子放出装置の中途製品)の製造工程を段階別に示した側面断面である。

【0045】図1(a)に示される第1の工程では、ガラス基板1上にCNT膜2を成膜する。CNT膜2は、炭素及び微量の金属添加物で形成されるCNTと、膜状に形成するためのバインダ成分とで構成されている。CNT膜2を成膜する場合、バインダとCNTとを混ぜてペースト状にしたものをスクリーン印刷の手法を用いてガラス基板1上に形成するか、或いは治具上にCNTを形成してからCNT上又はガラス基板1上にバインダを形成し、CNT又はCNT及びバインダをガラス基板1上に転写して固定する方法等でCNT膜2を形成できる。

【0046】因みに、CNT膜2は膜自体に微細構造3を含んでいる。この微細構造3は、通常1ナノメートルから100ナノメートルの範囲の直径(外径)で長さが直径の50倍以上である管又は棒状の構成体を1立方mm当たり百万個以上含んでいる状態である。この微細構造3の特徴を詳述すると、管又は棒状の構成体の一端がCNT膜2の表面から一部突き出しており、通常直径(外径)の5倍以上の長さであるCNTが表面から突き出し、その箇所が通常表面1平方mm当たり100個以上存在する。こうした特徴を全て備えた構造に対して、ここでは微細構造3と呼んでいる。更に、このような微細構造3の表面に配線となると共に、保護膜としての役目を果たすアルミニウム膜4を付着すれば図1(b)に示されるような状態となる。

【0047】図1(b)に示した第2の工程に係るアルミニウム膜4を形成する場合、真空装置内での蒸着工程であるボード加熱蒸着や電子ビーム蒸着、或いはスパッ

タ堆積やCVDといった方法で行う。アルミニウム膜4の膜厚は微細構造3の直径(外径)に対応して決定し、直径(外径)の0.1倍から100倍の範囲、好ましくは2倍から3倍の範囲にする。但し、ここでの膜厚とは、アルミニウム膜4が平坦な基板上に連続膜として堆積した場合の平均膜厚として定める。直径(外径)の0.1倍から100倍の範囲でアルミニウム膜4を付着させた場合、必ずしも付着部分の全領域で平均膜厚となっているとは限らない。又、アルミニウム膜4の膜厚がCNTの直径の0.1倍から1.5倍の場合にはアルミニウム膜4がCNT膜2を覆っていない部分が存在する場合も起こり得る。アルミニウム膜4の膜厚をCNT直径の2倍から3倍の範囲でスパッタ装置により堆積させた場合にはCNT膜2をアルミニウム膜4が完全に覆う。

【0048】因みに、ここでのアルミニウム膜4の膜厚は600nm以上とすれば良いという結果が得られている。例えばCNT膜2を堆積した後にCNT表面に平坦なガラス板を接触加圧した後、ガラス板を取り除くという一連の作業を行うと、CNT膜2がガラス基板1に密着する一方、CNT膜2表面の微細構造3であるチューブ先端の一部が面と垂直方向に立ち上がる現象が起こる。この状態でアルミニウムをスパッタした場合、スパッタ膜厚が薄いと膜にピンホールが生じて保護膜として不足する場合がある。このため、アルミニウム膜4が形成されたCNT膜2に対してアッシングを行うアッシング工程でのプラズマによる燃焼からCNT膜2を保護するためには、アルミニウムスパッタを600nm以上の膜厚となるように成膜することが必要であるという実験結果が得られているが、ここでの立ち上がりを抑制するとアルミニウムスパッタの膜厚は半分に減少できる。

【0049】図1(b)に示す状態を得た後、アルミニウム膜4上に感光性レジストを塗布してからCNT膜2上の一部だけを残存するように露光及び現像を行う。塗布から現像までの一連の工程での最高熱処理温度を150℃とする。これにより、感光性レジストが一部残存する状態でガラス基板1をリン酸溶液等のアルミニウム用エッチング液に浸漬してアルミニウム膜4を溶解除去してから感光性レジストを剥離液で除去し、図1(c)に示す状態を得る。

【0050】図1(c)に示した第3の工程に係る状態では、アルミニウム膜4が左隅に部分的に残存しており、左隅部分以外ではCNT膜2表面の微細構造3が露出している。微細構造3はアルミニウム膜4の形成からレジスト除去までの一連の工程を経ても残存し、このことは走査型電子顕微鏡(SEM)による観察で確認した。尚、CNT膜2上のアルミニウム膜4の除去は、微細構造3が露出している状況下では一部残存してもエミッションが可能のため、必ずしも完全に行う必要はない。

【0051】ところで、この図1(c)に示す状態は、ガラス基板1を図1(d)に示される第4の工程に係る状態のようにアルミニウム膜4にウェルダでカソード引き出し配線7を取り付けてカソードプレート100と呼ぶことができる。このカソードプレート100は、電子を放出する基板であり、その表面から1mmの距離に近接させて蛍光スクリーン5を対向配置する。蛍光スクリーン5がより正の高い電圧になるように蛍光スクリーン5及びカソードプレート100の間に1kVの電圧を印加すると、微細構造3から放出電子6が飛び出して蛍光スクリーン5を発光させ、周囲の磁気により放出電子6の軌道変化が敏感に反応する。このため、ここで構成される電界電子放出装置の中途製品は、磁気センサとして使用されたり、或いは表示パネルやLCDのバックライトに使用することができる。

【0052】尚、この実施例1では保護膜をアルミニウム膜4としたが、保護膜にはアルミニウム膜4以外のその他の金属として、例えば銅、モリブデン、チタン、タングステン、金、銀等を使用することが可能であり、更に二酸化珪素や酸化アルミニウム等の絶縁膜で保護した上でアルミニウム等の電極で引き出す構造に変更しても良い。

【0053】【実施例2】図1(e)、(f)は、本発明の実施例2に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、先の図1(b)の第2の工程乃至図1(d)の第4の工程に係る状態に代用されるアルミニウムが微細構造3に被さった状態の電界電子放出装置の製造工程を各段階として示した側面断面図である。

【0054】図1(e)に示す第4の工程に係る状態では、微細構造3に膜厚10nmのアルミニウム膜4が付着した状態を示しているが、ここではアルミニウム膜4が微細構造3をプロセスからの反応から保護すると共に、CNTの微細構造3に覆い被さることにより微細構造3の一部となり、電子放出機能が依然として保たれる。次に、エミッタ以外に堆積した10nmのアルミニウム膜4をリフトオフ等により選択除去し、電極を形成することにより電子放出装置として動作する。

【0055】これに対し、図1(f)に示す第5の工程に係る状態では、保護膜としてのアルミニウム膜4が新たに微細構造3を形成した例であり、図1(e)に示す第4の工程に係る状態と同様にアルミニウム膜4を付着した後に真空中で300℃以上に加熱してアルミニウム膜4を凝集させる。この状態でのアルミニウム膜4は既に連続膜とは言えない島状に分布したアルミニウム塊40の状態となる。このアルミニウムの微粒子により形成されるアルミニウム塊40の島のあるものは、微細構造3の管状又は棒状の端部に管又は棒の外径よりも小さな径の球として付着する。この状態で電子放出装置として使用する。

【0056】【実施例3】図2(a)～(f)は、本発

明の実施例3に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、ガラス基板上にカソード配線を敷設してからCNT膜を堆積して成る電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【0057】ここでは、先ず第1の工程として、ガラス基板1上にストライプ状にカソード配線8をパターンニングし、図2(a)に示される局所の斜視図、並びに図2(b)に示される図2(a)中のA-A'方向の側面断面図に示されるようなカソード配線8のパターンを得る。

【0058】次に、第2の工程として、カソード配線8上にCNT膜2を形成し、図2(c)に示されるようなCNT膜2表面上に微細構造3が形成された状態を得る。但し、ここでのCNT膜2は、ストライプ上のカソード配線8の各配線上にはみ出すことなく形成されている。

【0059】更に、第3の工程として、図2(c)の第2の工程に係る状態のガラス基板1上でCNT膜2表面の微細構造3以外の部分を覆って感光性レジストを塗布して露光現像を行うことにより、図2(d)に示されるようなレジスト膜9が形成された状態を得る。但し、ここではCNT膜2とレジスト膜9との重なりが1μmとなるように微細構造3を露出している。

【0060】引き続き、第4の工程として、図2(d)の第3の工程に係る状態のガラス基板1を電子ビーム蒸着装置中でアルミニウム蒸着し、図2(e)に示されるように保護膜としてのアルミニウム膜4がレジスト膜9上及び露出した微細構造3上の両方に堆積した状態を得る。尚、ここでのアルミニウム膜4の堆積膜厚は100nmである。

【0061】この後、第5の工程として、図2(e)の第4の工程に係る状態のガラス基板1におけるレジスト膜9を剥離液で除去して図2(f)に示されるようなレジスト膜9及びその上のアルミニウム膜4が除去された状態を得る。即ち、ここでの堆積されたアルミニウム膜4は、露出部端部で段切れしているので、剥離液がアルミニウム膜4の下側に浸透してレジスト膜9が除去される際、レジスト膜9上のアルミニウム膜4もレジスト膜9と一緒に除去される。因みに、この手法はリフトオフと呼ばれるものである。

【0062】最後に、アルミニウム膜4はリン酸等で除去した上で電子放出装置として使用する。尚、アルミニウム膜4が実施例2に示したように薄い場合、この状態で電子放出装置として使用することができる。この他、リフトオフ後に電極を形成しても電子放出装置として使用でき、更に場合によっては熱処理工程を施した後に電子放出装置として使用できる。

【0063】【実施例4】図3(a)～(d)は、本発明の実施例4に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、ゲート導電膜を備えた三極管構造の電子放出

装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。尚、ここでは電子放出源である微細構造3をカソード電極とみなし、且つゲート電極及び電子捕集電極（蛍光スクリーンや金属アノード電極）による3つの電極を備えた構造を三極管構造と呼んでいる。この三極管構造では、ゲート電極とカソード電極との間の電位差を調節することで放出電子量を制御できる。

【0064】ここでは、図3（a）に示される第1の工程が図2（f）に示した状態と同じであるので、説明を省略する。

【0065】図3（b）に示される第2の工程では、図3（a）の構造の表面にエポキシ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ・アクリレート樹脂、ポリイミド樹脂の何れか一つを10 μ m厚となるようにスピコートし、200℃程度の温度で焼成して絶縁層10を形成した後、その表面に200nm厚となるように金属（例えばタングステン、モリブデン、金等）をゲート導電膜11として形成する。

【0066】この後、図3（c）に示される第3の工程では、図3（b）に示される状態のガラス基板1における絶縁層10及びゲート導電膜11に対してドライエッチングでエミッタホール12を形成する。ここではCNTの微細構造3上にアルミニウム膜4による保護膜があるため、ドライエッチング時のイオンの衝撃が微細構造3の劣化や破壊に影響しない。又、CNT膜2上に直接絶縁層10を形成する場合、一般にCNT膜2と絶縁膜材料とが馴染まず、部分的にしか塗布できなかつたり、薄い部分と厚い部分とができて膜厚ムラを生じ易いが、ここではアルミニウム膜4をCNT膜2上に形成しているため、絶縁膜材料との馴染みが良く、均一に塗布できる。

【0067】引き続き、図3（d）に示される第4の工程では、図3（c）に示される状態におけるエミッタホール12内のアルミニウム膜4をリン酸等のアルミニウムのエッチング液で除去した状態を得る。この状態で電子放出装置として用いる。本実施例を適用する場合、絶縁層10及びゲート導電膜11を加工するときの劣化を防止することができる。

【0068】ところで、特に図3（c）に示される第3の工程で三極管構造の電子放出装置として使用する場合がある。図3（c）の状態でFEDとして使用する場合、FEDの薄型容器形態で真空引きをするときに真空度を10⁻²Pa台とし、ゲート導電膜11及びカソード配線8間に放電破壊が起きない18V程度の電位差を与える。このようにすれば、残留気体の一部がイオン化してアルミニウム膜4に突入して次第にアルミニウムを除去する。微細構造3が露出した時点で電圧印加を停止し、更に10⁻⁴Pa以下の高真空にしてから通常の動作を行う。

【0069】【実施例5】図4（a）～（d）は、本発

明の実施例5に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、ゲート導電膜を備えた三極管構造の電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【0070】図4（a）に示される第1の工程では、図3（a）に示した状態の後、感光性の絶縁膜10を堆積してから露光現像工程を経てエミッタホール12が形成された状態を得る。エミッタホール12の直径は20 μ mで孔の深さは5 μ mである。但し、ここでは図3

（b）の第2の工程のようにゲート導電膜11の付着を行わない。感光性の絶縁膜10としては、感光性レジスト、感光性ポリイミド樹脂、感光性SOG、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂又はベンゾシクロブテン（BCB）樹脂が挙げられる。現像時の現像液からの化学的劣化も保護膜となるアルミニウム膜4により生じない。

【0071】次に、図4（b）に示される第2の工程では、図4（a）に示した状態の表面にスパッタ装置でアルミニウムによるゲート導電膜11を20nm堆積した状態を得た。

【0072】更に、図4（c）に示される第3の工程では、図4（b）に示した状態のゲート導電膜11上にレジスト膜9をスピコートしてエミッタホール12の位置とレジスト膜9の除去部分とが一致するように目合わせして露光し、現像した状態を得た。

【0073】最後に、図4（d）に示される第4の工程では、図4（c）に示した状態のエミッタホール12内のアルミニウムによるゲート導電膜11とアルミニウム膜4とをリン酸等のアルミニウム用エッチング液を用いて同時に除去した状態を得る。この状態で電子放出装置として用いる。

【0074】【実施例6】図5は、実施例6に係る電界電子放出装置として、ゲート導電膜11がストライプ状にパターニングされたFEDの基本構成を局部的に破断して示した斜視図である。

【0075】このFEDは、島状のCNT膜2がガラス基板1上に間隔をおいて2次元配列されており、CNT膜2を覆うように水平方向にストライプ状にアルミニウム膜4がパターニングされ、CNT膜2及びアルミニウム膜4の形成されたガラス基板1の表面全体に絶縁層10が積層され、エミッタホール12が形成された上でエミッタホール12上部にゲート導電膜11が垂直方向にストライプ状にパターニングされて構成されている。

【0076】このFEDにおいて、アルミニウム膜4は、CNT膜2の形成されていない部分ではガラス基板1と接触しているため、密着性が良くカソード配線の役目も兼ね備えており、ゲート導電膜11とカソード配線を兼ねたアルミニウム膜4とは互いに直交したストライプ状配線となっている他、エミッタホール12の底部はCNT膜2の微細構造3が露出した構造となっている。

【0077】【実施例7】図6（a）、（b）は、本発

明の実施例7に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、保護膜と微細構造とが反応する場合の電界電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【0078】図6(a)に示される第1の工程では、微細構造3を有するCNT膜2上にアルミニウム膜4に代えてチタン金属によるチタン膜41を1nm付着させる。ここでのチタン膜41は保護膜として作用する。次に、図6(b)に示される第2の工程では、真空中で500℃10分の熱処理を行うことにより、チタン膜41のチタン金属とCNT膜2中の炭素とが反応して微細構造3における管状端部に窒化チタンに改質されたチタンカーバイト42が生成する。この状態で電子放出装置として用いる。

【0079】【実施例8】図7は、本発明の実施例8に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、上述した各実施例の電界電子放出装置の製造工程の初期段階で形成した保護膜のアルミニウム膜4を一部除去した状態でアルミニウム膜4の角部に電界が集中するように角部を直角又は鋭角に尖らせた尖り構造アルミニウム43を形成する工程を示した側面断面図である。

【0080】ここでは、CNT膜2の近傍に直角又は鋭角に尖らせた尖り構造アルミニウム43を形成して電界電子放出装置を作製するため、尖り構造アルミニウム43の角部に電界が集中する他、この角部に近接して存在するCNT膜2の微細構造3で更に電界が集中し、これによって低閾値で大電流密度を示す電子放出特性が得られる。因みに、尖り構造アルミニウム43の角部に電界を集中させたくない場合には角部を鈍角に整形すれば良い。

【0081】【実施例9】本発明の実施例9に係る電界電子放出装置の製造方法は、上述した図3(a)に示す構造の表面に絶縁膜としてフルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂を形成する工程である。

【0082】先ず、スピンコート法により厚さ20μmのエポキシアクリレート樹脂を図3(a)に示す構造の表面に形成する。スピンコート法では、回転数を2000回転として1~10秒塗布してから温度条件70℃で40分間オープンにより乾燥する。

【0083】次に、365nmの紫外線により100~1000[mJ/cm²]の範囲で露光した後、アルカリ現像液として例えば炭酸ソーダを含む現像液を用いて1分~10分の範囲の処理時間で現像した後、水洗を行ってから最後に160℃~300℃の温度範囲で加熱硬化させる。

【0084】ここでの硬化に要する熱処理の条件は、加熱温度により加熱時間が異なるものの、おおよそ加熱温度160℃では加熱時間90分、加熱温度200℃では加熱時間60分、加熱温度230℃では加熱時間30分、加熱温度300℃では加熱時間1分を目安とする場

合を例示できる。

【0085】形成された絶縁膜であるエポキシアクリレート樹脂は、300℃以上の耐熱性を持ち、吸水上も問題ないため、FEDのような真空中での動作も可能である。又、硬化温度が400℃程度も必要でないため、CNT膜2の温度による劣化も生じない。更に、窒素等の不活性ガス雰囲気中で処理にすることによりCNT膜2の高温劣化を防止することもできるが、ここではそのような雰囲気を作るための特殊な装置を設ける必要もない。

【0086】【実施例10】本発明の実施例10に係る電界電子放出装置の製造方法は、上述した図3(a)に示す構造の表面に絶縁膜としてフルオレン骨格を有するベンゾシクロブテン(BCB)樹脂を形成する工程である。

【0087】先ず、スピンコート法により厚さ20μmのベンゾシクロブテン(BCB)樹脂を図3(a)に示す構造の表面に形成する。スピンコート法では、回転数を1300回転として30~120秒塗布してから温度条件70℃で30分オープンにより乾燥する。

【0088】次に、365nmの紫外線にて100~1000[mJ/cm²]の範囲で露光した後、実施例9の場合と同様な現像液を用いて1分~10分の範囲の処理時間で現像した後、水洗を行ってから最後に150℃~300℃の温度範囲で加熱硬化させる。

【0089】ここでの硬化に要する熱処理の条件においても、加熱温度により加熱時間が異なるものの、おおよそ加熱温度150℃では加熱時間120分、加熱温度300℃では加熱時間10分を目安とする場合を例示できる。

【0090】形成された絶縁膜であるベンゾシクロブテン(BCB)樹脂は、300℃以上の耐熱性を持ち、吸水上も問題ないため、FEDのような真空中での動作も可能である。又、硬化温度が400℃程度も必要でないため、CNT膜2の硬化温度による劣化も生じない。

【0091】そこで、上述したフルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂及びベンゾシクロブテン(BCB)樹脂による絶縁膜を形成したCNT膜2を用いた電子銃と、400℃で加熱硬化したポリイミド樹脂による絶縁膜を形成したCNT膜2を用いた電子銃とにおける電子放出特性を比較したところ、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂及びベンゾシクロブテン(BCB)樹脂を用いた電子銃の場合、ゲート電圧をゲート-CNT膜2間の距離で除して得られる電界強度が2V/μm、エミッション電流密度が1[mA/cm²]となったのに対し、400℃で加熱硬化したポリイミド樹脂を用いた電子銃では電界強度が4V/μm、エミッション電流密度が1[mA/cm²]であることが判った。又、フルオレン骨格を有するエポキシアクリレート樹脂及びベンゾシクロブテン(BCB)樹脂を用いた電子銃の場合、硬化温度を上述した範囲で変更して

も電流密度に差が無く、400℃で加熱硬化したポリイミド樹脂を用いた電子銃ではCNT膜2に劣化が生じてエミッションが劣化することが判った。

【0092】尚、上述した実施例9及び実施例10に係る絶縁膜の形成に際して、塗布方法としてスピコート法を説明したが、これに代えてダイコート法、カートンコート法、印刷法を適用しても良い。又、塗布ばかりでなく、フィルム状の膜をラミネートしてコーティングする方法を適用しても良い。但し、フィルム状膜をラミネートしてから樹脂に孔を形成する場合にはスピコート不要で絶縁膜を形成できる。又、フィルム状膜をラミネートする前にエミッタホールを形成しておく場合には孔形成のための現像工程や洗浄工程というウェット処理を行わないで済むので、CNTが液に晒されない。

【0093】更に、上述した実施例9及び実施例10では図3(a)のCNT膜2上に絶縁膜を形成した構造を説明したが、これに代えてゲート構造を形成した後、CNT膜2を印刷等によりエミッタホールに形成してから同様に絶縁膜を形成することができる。このとき、絶縁膜の硬化温度は高い方が良く、絶縁膜材料の選択に関してはポリイミド樹脂が適しているが、エミッタホール形状の再現性や均一性を考慮した上、ドライエッチング等の他の方法により再現性や均一性を良くするように形成することが好ましい。

【0094】加えて、絶縁膜材料として例示した各樹脂を目的に応じて多層構造としても良い。この場合、多層構造とすることにより密着性を高めたり、或いはガラス基板1との膨張率を調整することができる。又、下地、ゲート電極等との密着性を向上するため、例えばシラン系カップリング材等のカップリング材を下地や絶縁膜に塗布しても良いし、或いはバフ研磨等により表面に凹凸を形成して良好な密着性を得るようにしても良い。

【0095】【実施例11】図8は、実施例11に係る電界電子放出装置として、ゲート導電膜11がストライプ状にパターンニングされたFEDの基本構成を局部的に破断して示した斜視図である。このFEDでは、カソード配線8の表面にチタン金属が露出したことが特徴となっている。CNT転写膜は、例えば金表面の配線上よりもチタン金属表面の配線上を転写する方が密着性が良くなるという実験結果が得られている。金配線上に転写したCNT薄膜ではエタノール溶液に浸漬した際にCNT膜の一部が浮遊してしまうことがあるが、同じ条件においてチタン配線上では浮遊することがない。

【0096】チタン金属が表面に露出したカソード配線8のFEDにおいては、その後のプロセスでチタン金属が溶解するような工程を実施できない。そこで、ここではゲート配線や保護膜の材料をアルミニウムにしてゲート導電膜11やアルミニウム保護膜46を形成した。アルミニウムは、アルカリ溶液にも溶解するため、チタン金属を傷めることなくパターンニングを行うことができ

る。

【0097】【実施例12】本発明の実施例12に係る電界電子放出装置は、図8に示したゲート導電膜11がストライプ状にパターンニングされたFEDにおいて、ゲート導電膜11のアルミニウム（ゲート配線材料の金属）がエミッタホール内側壁の一部又は全部を覆った状態でアルミニウム保護膜46をアッシングプラズマに晒すことを特徴とするものである。

【0098】即ち、このFEDは、以下に説明する部分以外は図5で説明した場合と同様なもので、エミッタホール12の内側壁には図示のようにエミッタホール残存アルミ44が付着している。このエミッタホール残存アルミ44の付着の様子を言葉で表現すれば、エミッタホール内側壁の上部から中部まではアルミニウムで完全に覆われており、エミッタホール底部45では一部エミッタホールの樹脂内側壁が露出している。ここで、例えば200nm厚のアルミニウムをスパッタで堆積した後、ホトレジストを塗布してエミッタホール径よりも一割小さなパターンのホトレジストを現像により除去してアルカリ溶液で溶解すると、端部が内側に丸く出っ張った形状のエミッタホール底部45が一部溶解して図示のような形状になり、その表面にはカルド樹脂が露出する。エミッタホール底部45のアルミニウム保護膜46は、上述した一連の工程より予め以前に1ミクロンの厚みで堆積してあるので、上述したアルカリ溶解液に浸漬した後も残存している。このアルカリ溶解液の浸漬でアルミニウム保護膜46上のカルド樹脂残さ47の一部がリフトオフ作用で取り除かれるが、一部のカルド樹脂残さ47は図示されるように残っている。

【0099】そこで、この状態で酸素プラズマによるアッシングを行うと、アッシングによりカルド樹脂残さ47は焼失し、その後にホトレジストを塗布してエミッタホール径よりも一割大きなパターンのホトレジストを現像により除去してアルカリ溶液で溶解すると、エミッタホール内側壁及びエミッタホール底部45のアルミニウムは完全に除去され、エミッタホール底部45近傍のCNTとゲート導電膜11によるゲート配線とは絶縁状態となる。

【0100】【実施例13】実施例13は、上述した各実施例で説明した絶縁膜を感光性材料（有機感光性材料でも良い）とするもので、図を用いずに説明すれば、例えば300℃で着色するゲート絶縁膜とする場合を例示できる。

【0101】感光性樹脂材料としてカルド樹脂を用いた場合、大気中で350℃に加熱すると、それまで透明であったカルド樹脂が灰色に変色する。300℃以下の加熱では透明なままであるものが灰色の焦げた色になるので、一見して変化に気が付くので、例えば作業者が目視で加熱履歴の異常に気が付くようになる。

【0102】大気中で350℃以上の加熱履歴のFED

パネルは、初期のエミッション効率が悪いだけでなく、寿命特性も悪い（早くエミッションが減衰する）が、ここではカルド樹脂の色をモニタリングしてCNTの状態を推測することができる。350℃の加熱でも窒素雰囲気中ならばカルド樹脂は着色されないし、CNTの特性変化（劣化）もないので、こうした観点によれば350℃加熱時において窒素雰囲気に異常がなかったか、酸素混入がなかったかのチェックにも使用することができる。

【0103】

【発明の効果】以上に述べた通り、本発明の電界電子放出装置の製造方法によれば、少なくとも装置の一部の製造工程中にCNTの表面に保護膜を形成する保護膜形成工程を実行しているので、製造工程中に発生するCNTの損傷を防止することができ、CNT本来の低閾値で大電流密度を示す電子放出特性が十分に確保され、作製される2極管構造や3極管構造の電界電子放出装置を容易に高性能なものとして構成することが可能になる。特に、CNT膜上に絶縁層を堆積させて三極管構造を作製する場合には、絶縁膜の膜厚を適確に均一にできるという効果を奏する。感光性樹脂をゲート絶縁膜として用いることで容易に三極管構造が形成できる上に、焼成温度が低温であるのでCNTが傷まない。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）～（d）は、本発明の実施例1に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、カソードプレートと蛍光スクリーンとで構成される二極管構造エミッタ（電界電子放出装置の中途製品）の製造工程を段階別に示した側面断面図であり、（e）、（f）は、本発明の実施例2に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、（b）の状態と（c）の状態とに代用されるアルミニウム膜が微細構造に被さった状態の電界電子放出装置の製造工程を各段階として示した側面断面図である。

【図2】（a）～（f）は、本発明の実施例3に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、ガラス基板上にカソード配線を敷設してからCNT膜を堆積して成る電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【図3】（a）～（d）は、本発明の実施例4に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、ゲート導電膜を備えた三極管構造の電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【図4】（a）～（d）は、本発明の実施例5に係る電

界電子放出装置の製造方法の具体例として、ゲート導電膜を備えた三極管構造の電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

【図5】実施例6に係る電界電子放出装置として、ゲート導電膜がストライプ状にパターニングされたFEDの基本構成を局部的に破断して示した斜視図である。

【図6】（a）、（b）は、本発明の実施例7に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、保護膜と微細構造とが反応する場合の電界電子放出装置の製造工程を段階別に示した側面断面図である。

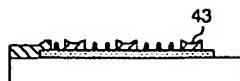
【図7】本発明の実施例8に係る電界電子放出装置の製造方法の具体例として、上述した各実施例の電界電子放出装置の製造工程の初期段階で形成した保護膜のアルミニウム膜を一部除去した状態でアルミニウム膜の角部に電界が集中するように角部を直角又は鋭角に尖らせた尖り構造アルミニウムを形成する工程を示した側面断面図である。

【図8】実施例11、12に係る電界電子放出装置として、ゲート導電膜がストライプ状にパターニングされたFEDの基本構成を局部的に破断して示した斜視図である。

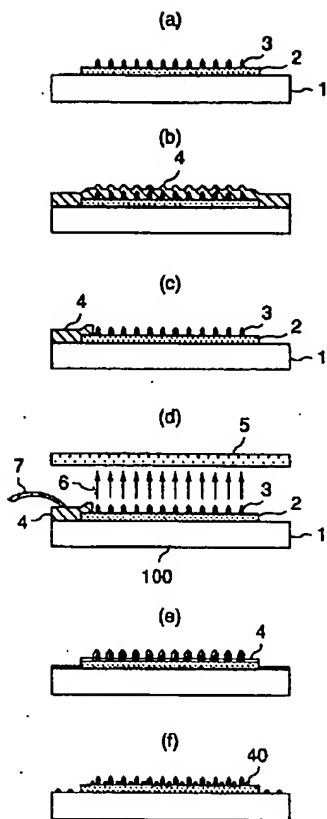
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 CNT膜
- 3 微細構造
- 4 アルミニウム膜
- 5 蛍光スクリーン
- 6 放出電子
- 7 カソード引き出し配線
- 8 カソード配線
- 9 レジスト膜
- 10 絶縁膜
- 11 ゲート導電膜
- 12 エミッタホール
- 40 アルミニウム塊
- 41 チタン膜
- 42 チタンカーバイド
- 43 尖り構造アルミニウム
- 44 エミッタホール残存アルミ
- 45 エミッタホール底部
- 46 アルミニウム保護膜
- 47 カルド樹脂残さ
- 100 カソードプレート

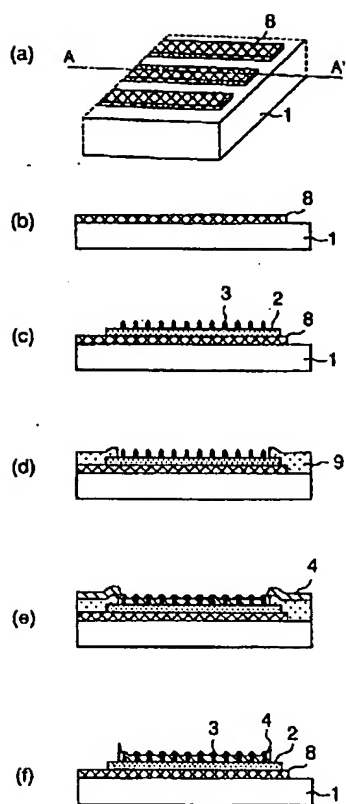
【図7】



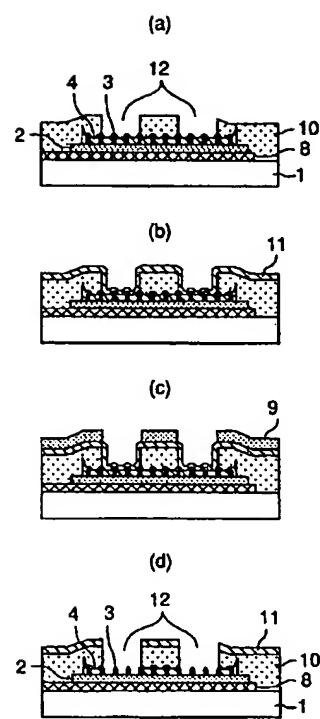
【図 1】



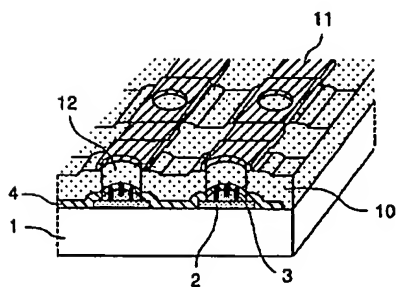
【図 2】



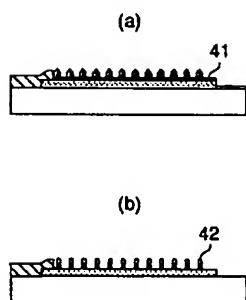
【図 4】



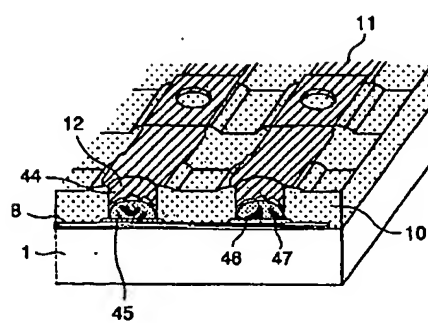
【図 5】



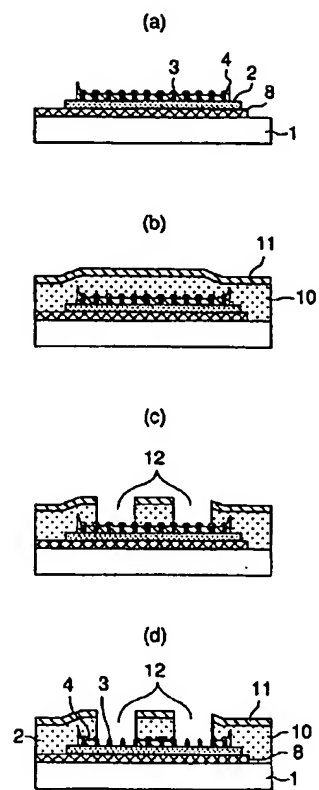
【図 6】



【図 8】



【図 3】



BEST AVAILABLE COPY